#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003340960 A

(43) Date of publication of application: 02.12.03

(51) Int. CI

B32B 15/08

C09J 7/02

C09J123/08

C09J123/12

C09J133/02

C09J151/06

H01M 2/02

H01M 2/08

(21) Application number: 2002150018

(71) Applicant:

**DAINIPPON PRINTING CO LTD** 

(22) Date of filing: 24.05.02

(72) Inventor:

MOCHIZUKI YOICHI YAMASHITA RIKIYA **OKUSHITA MASATAKA** 

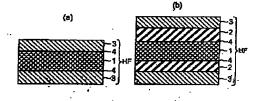
#### (54) METAL ADHERING INTERMEDIARY FILM

# (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal adhering intermediary film which can rigidly adhere to a metal, which has a stable adhering strength between respective layers, excellent steam barrier properties, and further excellent heat resistance and working suitability.

SOLUTION: The film interposed between sheaths each made of a metal comprises: a polypropylene layer having a thickness of a range of 10 to 80  $\mu m$  of the interposed film as a core layer; a metal adhering resin layer having a thickness of a range of 10 to 80  $\mu m$  and laminated on at least one side surface of the core layer or an intermediate adhesive resin layer having a thickness of a range of 10 to 80  $\mu m$  which may be provided between the polypropylene layer and the metal adhering resin layer. Further, it is desired to form an adhesion accelerator layer on the surface of the polypropylene layer.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



# (19)日本国特許庁 (JP)

/E1\1\_4 (1.7

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-340960 (P2003-340960A)

=. ==. (\*/d>dk)

(43)公開日 平成15年12月2日(2003.12.2)

(51) Int.Cl.'		戰別記号	F I			7	7-73-1 (参考)
B32B	15/08		B32B	15/08		N	4 F 1 0 0
C 0 9 J	7/02		C 0 9 J	7/02		Z	4J004
12	23/08		12	23/08			4 J O 4 O
12	23/12		12	23/12			5 H O 1 1
13	33/02		13	33/02			
		審査請求	未請求 請求	項の数15	OL	(全 11 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特願2002-150018(P2002-150018)	(71)出願人	0000028 大日本日		式会社	
(22)出願日		平成14年5月24日(2002.5.24)		東京都新	所宿区	市谷加賀町一	丁目1番1号
			(72)発明者		•	市谷加賀町一	丁目1番1号
						式会社内	,
			(72)発明者				
				東京都新	所宿区	市谷加賀町一	丁目1番1号

**T** 

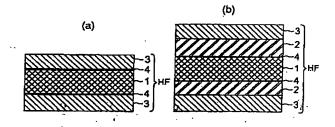
最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 金属接着用介在フィルム

# (57)【要約】

【課題】金属に対して強固に接着することができ、各層間の接着強度が安定しており、優れた水蒸気バリアー性を有し、さらには耐熱性と加工適性に優れた金属接着用介在フィルムを提供する。

-28 milen (C)



大日本印刷株式会社内

弁理士 金山 聡

(74)代理人 100111659

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】金属で構成される外装体同士の間に介在させるフィルムであって、当該介在させるフィルムが厚さ10から80μmの範囲のポリプロピレン層を芯層とし、その芯層の少なくとも片側面に厚さが10から80μmの範囲の金属接着樹脂層を有することを特徴とする金属接着用介在フィルム。

【請求項2】前記ポリプロピレン層と前記金属接着樹脂層との間に、厚さが10から80μmの範囲の中間接着樹脂層を有することを特徴とする請求項1に記載した金 10属接着用介在フィルム。

【請求項3】前記ポリプロピレン層の表面に、接着促進 剤層を形成することを特徴とする請求項1または請求項 2に記載した金属接着用介在フィルム。

【請求項4】前記ポリプロピレン層が、ホモタイプのポリプロピレンであることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載した金属接着性フィルム。

【請求項5】前記ポリプロピレン層が、プロピレンとエチレンとの共重合体であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載した金属接着性フィルム。 【請求項6】前記ポリプロピレン層が、少なくともエチレンとαーオレフィンとの共重合体またはプロピレンとαーオレフィンとの共重合体を1wt%以上添加したことを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載した金属接着用介在フィルム。

【請求項7】前記ポリプロピレン層が、少なくとも片面にエチレンとαーオレフィンとの共重合体またはプロピレンとαーオレフィンとの共重合体を1wt%以上添加した層を有することを特徴とする請求項1から請求項6のいずれかに記載した金属接着用介在フィルム。

【請求項8】前記ポリプロピレン層が、少なくとも片面にポリエチレンとポリプロピレンのブレンド樹脂層を有することを特徴とする請求項1から請求項6のいずれかに記載した金属接着用介在フィルム。

【請求項9】前記ポリプロピレン層が、延伸ポリプロピレン層であることを特徴とする請求項1から請求項8のいずれかに記載した金属接着用介在フィルム。

【請求項10】前記金属接着樹脂層が、エチレンーメタクリル酸共重合体であることを特徴とする請求項1から請求項9のいずれかに記載した金属接着用介在フィルム。

【請求項11】前記金属接着樹脂層が、エチレンーアクリル酸共重合体であることを特徴とする請求項1から請求項9のいずれかに記載した金属接着用介在フィルム。

【請求項12】前記金属接着樹脂層が、不飽和カルボン酸でグラフト重合されたポリエチレンであることを特徴とする請求項1から請求項9のいずれかに記載した金属接着用介在フィルム。

【請求項13】前記金属接着樹脂層が、不飽和カルボン酸でグラフト重合されたポリプロピレンであることを特 50

徴とする請求項1から請求項9のいずれかに記載した金 属接着用介在フィルム。

【請求項14】前記中間接着樹脂層が、密度0.87~0.93、Tm90~125℃の範囲のエチレンーα・オレフィン共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項2から請求項13のいずれかに記載した金属接着用介在フィルム。

【請求項15】前記中間接着樹脂層が、ポリエチレンと ポリプロピレンのブレンド樹脂層であることを特徴とす る請求項2から請求項13のいずれかに記載した金属接 着用介在フィルム。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、金属からなる成形体や金属板同士を熱接着するフィルムであって、特に電池の外装体となる金属間を強固に安定して接着できる性能を有するとともに、優れた水蒸気バリアー性を有し、さらには抜き適性や寸法安定性といった加工適性に優れた金属接着用介在フィルムに関する。

[0002]

20

【従来の技術】前記電池としては、リチウムイオン一次 電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー電池 等が挙げられる。これらの電池の外装体としては、一般 的に $20\sim100\mu$ mの銅、アルミニウム、ニッケル、 SUS、銅のニッケルメッキ等が用いられる。例えば、 図3(a)に示すように、集電体となる金属からなる下 側の外装体10の上に打ち抜きされた金属接着用介在フ ィルムHFをヒートシールし、打ち抜きされた部分Pに 電解液及びセパレーター(以下、電解液等)を収納し、 上側の外装体10を蓋体としてヒートシールすることに より図3(c)にその断面が示されるような電池が形成 される。金属接着用介在フィルムは、図4(a)に示す ように、一般的には、耐熱性を有する樹脂層を芯層1と し、その両面に金属接着樹脂層3を形成した3層の層構 成となっている。また、別の方法は、図4(b)に示す ように、2枚の外装体10の一面に打ち抜きした金属接 着用介在フィルムHFをヒートシールしておき、空隙部 に電解液等を収納してそれぞれの仮着された金属接着用 介在フィルムHF同士を対面させて圧締状態として超音 波シールすることによっても電池Bを形成することがで 40 きる。得られる電池Bの断面は、図4(c)に示すよう に、金属接着用介在フィルムHFは、片面は外装体10 と、他の面は金属接着用介在フィルムHF同士の接着と なる。金属接着用介在フィルムHFの基本性能として、 金属接着用介在フィルムHFそのものの水分バリア性、 外装体を構成する金属に対する接着性はもちろん、金属 接着用介在フィルムHFが積層体の場合には、積層体の 各層間の接着強度の耐熱安定性、耐溶剤性などが求めら れる。さらに、金属接着用介在フィルムHFは、電解液 20、セパレーター30等の収納部の形成と、電池外形

を形成するために、ドーナツ形、または四角形などの多 角形あるいは変形の枠として打ち抜かれる為、抜き加工 性がよく、打抜き後の寸法安定性が良い一定の剛性を有 する金属接着用介在フィルムHFが望まれる。

# [0003]

【発明が解決しようとする課題】従来、金属接着用介在 フィルムHFとして、エチレンーメタクリル酸共重合体 (以下、EMAA)、不飽和カルボン酸でグラフト変性 したポリエチレン (以下、PEa)、不飽和カルボン酸 でグラフト変性したポリプロピレン(以下、PPa)な 10 どの単体フィルムを用いることがあったが、これらの単 体フィルムでは、フィルムとしての剛性が低いために、 加工適性、打ち抜き適性や寸法安定性が悪かった。ま た、EMAA単体では、防湿性もやや劣るという問題も あった。その剛性を補う対策として、2軸延伸ポリエス テルフィルム (以下、PET) の両面にEMAA等から なる層を設けた積層フィルムが用いられる場合がある。 このタイプの積層セパレーターは、加工適性は優れてい るが、水蒸気バリアー性に劣るという問題があった。本 発明の目的は、金属に対して強固に接着することがで き、各層間の接着強度が安定しており、優れた水蒸気バ リアー性を有し、さらには加工適性に優れた金属接着用 介在フィルムを提供することにある。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】上記の課題は、以下の発 明により解決することができる。すなわち、請求項1に 記載した発明は、金属で構成される外装体同士の間に介 在させるフィルムであって、当該介在させるフィルムが 厚さ10から80μmの範囲のポリプロピレン層を芯層 とし、その芯層の少なくとも片側面に厚さが10から8 30 0 μ mの範囲の金属接着樹脂層を有することを特徴とす る金属接着用介在フィルムからなる。請求項2に記載し た発明は、請求項1に記載のポリプロピレン層と前記金 属接着樹脂層との間に、厚さが10から80μmの範囲 の中間接着樹脂層を有することを特徴とするものであ る。請求項3に記載した発明は、請求項1または請求項 2に記載のポリプロピレン層の表面に、接着促進剤層を 形成することを特徴とするものである。請求項4に記載 した発明は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の ポリプロピレン層が、ホモタイプのポリプロピレンであ 40 ることを特徴とするものである。請求項5に記載した発 明は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のポリ プロピレン層が、プロピレンとエチレンとの共重合体で あることを特徴とするものである。請求項6に記載した 発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のポ リプロピレン層が、少なくともエチレンとαーオレフィ ンとの共重合体またはプロピレンとαーオレフィンとの 共重合体を1wt%以上添加したことを特徴とするもの である。請求項7に記載した発明は、請求項1ないし請 求項6のいずれかに記載のポリプロピレン層が、少なく 50 その両面に金属接着樹脂層3を有する積層フィルム、ま

とも片面にエチレンとαーオレフィンとの共重合体また はプロピレンとαーオレフィンとの共重合体を1wt% 以上添加した層を有することを特徴とするものである。 請求項8に記載した発明は、請求項1ないし請求項6の いずれかに記載のポリプロピレン層が、少なくとも片面 にポリエチレンとポリプロピレンのブレンド樹脂層を有 することを特徴とするものである。請求項9に記載した 発明は、請求項1ないし請求項8のいずれかに記載のポ リプロピレン層が、延伸ポリプロピレン層であることを 特徴とするものである。請求項10に記載した発明は、 請求項1ないし請求項9いずれかに記載の金属接着樹脂 層が、エチレンーメタクリル酸共重合体であることを特 徴とするものである。請求項11に記載した発明は、請 求項1ないし請求項9のいずれかに記載の金属接着樹脂 層が、エチレンーアクリル酸共重合体であることを特徴 とするものである。請求項12に記載した発明は、請求 項1から請求項9のいずれかに記載の金属接着樹脂層 が、不飽和カルボン酸でグラフト重合されたポリエチレ ンであることを特徴とするものである。請求項13に記 載した発明は、請求項1から請求項9のいずれかに記載 の金属接着樹脂層が、不飽和カルボン酸でグラフト重合 されたポリプロピレンであることを特徴とするものであ る。請求項14に記載した発明は、請求項2ないし請求 項13のいずれかに記載の中間接着樹脂層が、密度0. 87~0.93、Tm90~125℃の範囲のエチレン - α · オレフィン共重合体からなる直鎖状低密度ポリエ チレンであることを特徴とするものである。請求項15 に記載した発明は、請求項2ないし請求項13のいずれ かに記載の中間接着樹脂層が、ポリエチレンとポリプロ ピレンのブレンド樹脂層であることを特徴とするもので ある。

# [0005]

【発明の実施の形態】本発明は、リチウム電池等の金属 で構成される外装体同士の間に介在させる金属接着用介 在フィルムを、ポリプロピレン層を芯層として、その芯 層の少なくともその片面に金属接着層もしくは中間接着 層と金属接着層とを設けるものであって、水蒸気バリア 性、耐熱性、加工適性のよいものとしたものである。

【0006】図1は、本発明の金属用熱接着フィルムの 実施例を示す積層体の断面図である。図2は、芯層が3 層構成の場合の実施例を示す断面図である。図3は、電 池の構造例を説明する概念図である。図4は、電池の別 の構造例を説明する概念図である。図5は、電池の、さ らに、別の構造例を説明する概念図である。

【0007】本発明者らは、本発明の課題について、鋭 意研究の結果、金属からなる2枚の外装体の間に介在さ せる金属接着用介在フィルムとして、厚さが10から8 Ομmの範囲のポリプロピレン層を芯層とし、図1

(a) に示すように、ポリプロピレン層を芯層1とし、

たは、図1(b)に示すように、芯層1と前記金属接着 樹脂層3との間に、少なくとも中間接着樹脂層2を、そ れぞれ後述する樹脂材質およびラミネート方法を用いた 積層フィルムとすることによって、課題を解決し得るこ とを見出し本発明を完成するに到った。

【0008】本発明の金属接着用介在フィルムHFにお いて芯層1とするポリプロピレン層は単層であってもよ いし、多層からなる構成でもよい。また、芯層1として のポリプロピレン総の厚さは10μmないし80μmの 範囲が適当で、その厚さが10μm未満では、製膜性が 10 不安定で、ラミネート加工適性等に問題があり、また、 その厚さが80μmを超えても、防湿性は低下し、むし ろ、金属接着用介在フィルムHFとしての総厚みが増し 電池等の薄型化に不利となる。

【0009】前記芯層1を単層として形成するポリプロ ピレン樹脂としては、ホモタイプポリプロピレン、プロ ピレンとエチレンとの共重合体あるいは少なくともエチ レンとαーオレフィンとの共重合体またはプロピレンと α-オレフィンとの共重合体を1wt%以上添加した樹 脂等を用いることができる。芯層1として、ホモタイプ 20 のポリプロピレンを表面処理して、金属接着樹脂層3、 あるいは中間接着樹脂層2押出ラミネートしてもよい が、芯層1と金属接着樹脂層3あるいは中間接着樹脂層 2との間におけるラミネート強度がやや劣る傾向が認め られた。実験の結果、芯層1をプロピレンとエチレンと の共重合体あるいは少なくともエチレンとαーオレフィ ンとの共重合体またはプロピレンとαーオレフィンとの 共重合体を1 w t %以上添加したホモタイプポリプロピ レンとすることにより前記ラミネート強度が安定するこ とを確認した。

【0010】本発明の金属接着用介在フィルムHFにお いては、芯層1と金属接着樹脂層3あるいは中間接着樹 脂層2とのラミネート強度を安定化させるために、前記 ポリプロピレン層を多層構成の芯層1としてもよい。前 記多層の芯層1としては、図1 (b) に示すように、前 記の各タイプの樹脂からなるポリプロピレン層(主層C 。) の片面または両面にエチレンと  $\alpha$  - オレフィンとの 共重合体またはプロピレンとαーオレフィンとの共重合 体を1wt%以上添加した層、あるいは、ポリエチレン とポリプロピレンのブレンド樹脂層(両面の場合、副層 C₁, C₂)を設けてもよい。多層の芯層1としては、図 2に示すように、主層C。の両面に副層C1, C2を形成 した3層構成(C,/C。/C2)とすることが望まし い。副層のC」およびC2は、同一の樹脂そして同じ層厚 みとすることによりフィルムが反り難く、寸法安定性が 良好となるので好ましい。前記副層としてエチレンと α ーオレフィンとの共重合体またはプロピレンとαーオレ フィンとの共重合体を1wt%以上添加した層、あるい は、ポリエチレンとポリプロピレンのブレンド樹脂層を 設けることによって、芯層1に金属接着樹脂層3または 50 合が、最も良好な接着強度が得られる。中間接着樹脂層

中間接着樹脂層2を押出ラミネートする際のラミネート 強度が安定する。

【0011】芯層1を3層とする場合の層厚比は、Ca /C。/C。を、1:2:1から1:8:1の範囲とする ことが好ましい。芯層1の総厚さは、単層、多層いずれ の構成であつても10~80μmの範囲、さらにより好 ましくは30~50μmの範囲である。

【0012】本発明の金属接着用介在フィルムHFにお ける芯層1は、Tダイ法、インフレーション法等の製膜 法により得られる未延伸フィルムであってもよいが、前 記製膜と同時二軸延伸するか、製膜後に別工程において 延伸した延伸フィルムとすることが望ましい。延伸され た芯層1を用いた金属接着用介在フィルムHFは、水蒸 気バリア性が向上し、中間接着樹脂層2あるいは金属接 着樹脂層3をラミネートする工程でのラミネート加工適 性、積層された金属接着用介在フィルムHFの抜き加工 適性がよく寸法安定性も良好である。

【0013】本発明の金属接着用介在フィルムHFにお ける金属接着樹脂層3としては、金属に対して電池等が 必要とする強度での熱接着可能な樹脂であって、また、 電池の使用時での条件、例えば、耐薬品性、耐温度性

(耐熱、耐寒) 等を満たす接着強度を維持するものが要 求されるが、種々の条件による実験の結果、金属接着樹 脂層3としては、エチレンーメタクリル酸共重合体(以 下、EMAA) 樹脂やエチレン-アクリル酸共重合体

(以下、EAA) が好適に用いられる。その厚さは、中 間接着樹脂層2を導入しない場合は20~80μm、好 ましくは30~60µm、中間接着樹脂層2を導入する 場合は10~50μm、より好ましくは15~30μm である。

【0014】また、本発明の金属接着用介在フィルムH Fは、図1(b)に示すように、芯層1とその両面に中 間接着層2を設け、それぞれの中間接着樹脂層2の外側 に、さらに金属接着樹脂層3を設けた構成であってもよ い。中間接着樹脂層2は、芯層1と金属接着樹脂層3と の接着強度をさらに安定化させるもので、中間接着樹脂 層2として用いる樹脂として具体的には、密度0.87 ~0. 93、Tm90~125℃の範囲のエチレン- a ・オレフィン共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレ ン、あるいは、ポリエチレンとポリプロピレンのブレン ド樹脂とすることにより安定した接着強度を得ることが できる。前記エチレンーα・オレフィン共重合体からな る直鎖状低密度ポリエチレンにおいて、エチレンと共重 合されるα・オレフィンとしては、ヘキセン、プロピレ ン、ブテン、オクテン等があり、また、エチレンとプロ ピレンとブテンとの3成分共重合体であってもよい。前 記のエチレンーα・オレフィン共重合体からなる直鎖状 低密度ポリエチレンとしては、オクテンをコモノマーと するC2-C8の直鎖状低密度ポリエチレンを用いた場

2の厚さは、 $10\sim80\mu$ mの範囲、さらに好ましくは  $15\sim30\mu$ mである。中間接着樹脂層 2の厚さが  $10\mu$ m未満では、芯層とのラミネート強度が不安定となり、また、その厚さが  $80\mu$ mを超えると電池としての水蒸気バリア性は低下し、薄型化にも反する。

【0015】また、本発明の金属接着用介在フィルムH Fにおける中間接着樹脂層2は、ポリエチレンとポリプロピレンのブレンド樹脂層であってもよい。このブレンド樹脂におけるブレンド比(重量部)は、

ポリエチレン: ポリプロピレン= $1:9\sim9:1$  好ましくは

ポリエチレン:ポリプロピレン=3:7~7:3 の範囲とすることが望ましい。

【0016】本発明の金属接着用介在フィルムHFを製 造する際の、芯層1と金属接着樹脂層3、あるいは芯層 1と中間接着樹脂層2、中間接着樹脂層2と金属接着樹 脂層3とのラミネート方法としては、ドライラミネー ト、押出ラミネート、サンドイッチラミネート等方法を 用いることができる。特に芯層1に接着促進剤4をコー ティングして金属接着樹脂3あるいは中間接着樹脂2等 20 を溶融押出ラミネートすることによって、安定したラミ ネート強度を得ることができる。本発明者らは、より安 定した接着強度を得るために、ポリエチレンイミン系、 イソシアネート系、ポリエステル系、ポリウレタン系等 の接着促進剤を使用して実験の結果、中でもポリエチレ ンイミン系の接着促進剤を用いた場合が最も強い接着強 度が得らた。また、ヒートシール工程にて加熱・加圧さ れることにより、前記ラミネート強度は大幅に向上され ることが確認され、なかでもポリエチレンイミン系の接 着促進剤を用いた場合に最も大きな向上が確認された。

【0017】本発明の金属接着用介在フィルムとなる積 層体のラミネート方法は、芯層1の片面にポリエチレン イミン系の接着促進剤4をコートして中間接着樹脂層2 となる接着樹脂と金属接着樹脂層3となる樹脂とを共押 出ラミネートにより積層し、次に芯層1の他の面にも同 様に、接着促進剤4をコートをして、接着樹脂と金属接 着樹脂とを共押出ラミネートすることによって金属接着 用介在フィルムHFとすることができる。また、中間接 着樹脂層2となる接着樹脂と金属接着樹脂層3となる樹 脂とをインラインでそれぞれの押出機から押出ラミネー 40 トするタンデム方式を用いてもよい。また、別の方法と して、金属接着樹脂層となる樹脂を予め製膜しておき、 芯層1の片面に接着促進剤4をコートをして中間接着樹 脂層2となる接着樹脂を溶融押出して、前記製膜した金 **属接着樹脂層3をサンドイッチラミネートし、次に芯層** 1の他の面にも同様に接着促進剤4をコートをして、接 着樹脂を溶融押出して、製膜された金属接着樹脂層3を サンドイッチラミネートして金属接着用介在フィルムH Fとしてもよい。安定したラミネート強度を得る為に、

ートする際に、押出し樹脂の表面酸化を促進する処理を 行ってもよい。酸化促進処理としては、オゾン処理が最 も有効な手段であるが、オゾン吹き付け流量が多すぎる と押出樹脂を冷却してしまい、却ってラミネート強度が 低下する場合があるので、押出樹脂の種類、押出し温 度、ライン速度、被着体等による違いを確認する必要が ある。

【0018】以上説明したようにして構成された金属接着用介在フィルムHFとしての総厚さは、80~200 10 μmの範囲が望ましい。金属接着用介在フィルムHFの総厚さが80μm未満の場合、必要な接着強度を得られないおそれがあり、また、その総厚さが200μmを超えると、端面からの水蒸気透過が大きくなるとともに、電池としての厚さが増して薄型化に反する。

【0019】本発明の金属接着用介在フィルムを金属からなる2枚の外装体の間に介在させて、外装体を熱接着する場合、前述のように、ドーナツ形あるいは、四角またはその他の形状の枠抜きをダイセット抜きするが、前述したように、本発明の金属接着用介在フィルムHFの芯層1を延伸することによってフィルムとしての剛性および水蒸気バリア性が改善され、また、芯層1の両面に同一材質で同一厚みの金属接着樹脂層3、または中間接着樹脂層2と金属接着樹脂層3とを設けたことにより、カールの少ない、また、抜きのバリや抜き残り等のない作業が可能となり、生産性が著しく向上した。

【0020】以上説明した本発明の金属接着用介在フィ ルムHFを用いて、集電体となる2枚の金属を接着する 場合、図3(b)に示すように、下側の外装体10の上 に打ち抜きされた金属接着用介在フィルムHFを介在さ せてヒートシールし、打ち抜きされた部分Pに電解液等 を収納し、上側の外装体10を蓋体としてヒートシール することにより電池Bとすることができる。あるいは、 図4(b)に示すように、上下の外装体にそれぞれ打ち 抜きされた金属接着用介在フィルムHFをヒートシール し、打ち抜きされた部分Pに電解液等を収納し、上側の 外装体10を蓋体として、金属接着用フィルム同士を対 面させてヒートシールすることにより、同様に電池Bと することができる。また、金属接着用介在フィルム同士 を対面させて超音波シールする場合には、超音波シール する側の金属接着樹脂層は、必ずしも必要ではなく、金 属接着用介在フィルムHFを、芯層1と芯層1の片面に 金属接着樹脂層3を形成した2層構成とし、超音波シー ルにおいては、芯層1同士の接着とすることもできる。 この方法の場合の電池の構造および金属接着用介在フィ ルムの構成を、図5(b)および図5(c)に示す。

1の他の面にも同様に接着促進剤4をコートをして、接 着樹脂を溶融押出して、製膜された金属接着樹脂層3を サンドイッチラミネートして金属接着用介在フィルムH Fとしてもよい。安定したラミネート強度を得る為に、 前記中間接着樹脂層あるいは金属接着層を押出しラミネ 50 PET/EMAAからなる3層構成の金属接着用介在フ ィルムで構成された電池においては水分バリア性に問題 があったが、本発明の金属接着用介在フィルムHFにお いては、芯層1を前述のように延伸ポリプロピレン層と したために、防湿性が著しく向上して電池の長期性能保 持を可能とした。

【0022】さらに、芯層1を中心としてその両面に金 属接着樹脂層3を設けたり、芯層1と金属接着樹脂層3 との間に中間接着樹脂層2を設けて、芯層1の両面を略 同一の層構成としたことによって、打ち抜き工程等にお いてバリの発生あるいは抜き不良による繋がり等もなく 10 生産性に優れ打抜き後の寸法安定性も向上した。

#### [0023]

【実施例】本発明の金属接着用介在フィルムについて、 実施例により説明する。なお、以下の説明において、接 着促進剤層、中間接着樹脂層、金属接着樹脂層を一括し てシーラント層と表現することがある。

[実施例1] 基材層を、エチレンコンテンツが3%のラ ンダム重合タイプのポリプロピレンからなり、両面がコ ロナ処理された2軸延伸フィルムとし、基材層の一方の 面に、ポリエチレンイミン系の接着促進剤を塗布し(接 20 着促進剤の分子量7万、塗布量約10mmg/m²、実 施例および比較例においてポリエチレンイミン系の接着 促進剤を使用する場合、以下同じ)、次いで、中間接着 層として、メタロセン系の触媒用いて重合したエチレン ーオクテン共重合体からなる線状低密度ポリエチレンを (厚さ25 µ m)、金属接着層としてエチレンーメタク リル酸共重合体(以下、EMAA)を厚さ15μmとし てタンデム方式でラミネートし、基材層の他の面に、前 記同様、ポリエチレンイミン系の接着促進剤を塗布し、 中間接着層として、メタロセン系の触媒用いて重合した 30 エチレンーオクテン共重合体からなる線状低密度ポリエ チレンを(厚さ25μm)、金属接着層として、EMA Aを厚さ15μmとしてタンデム方式でラミネートして 得られた積層体を金属接着用介在フィルムの実施例1と した。

[実施例2] 基材層をエチレンコンテンツが2%のブロ ック重合タイプのポリプロピレンからなる2軸延伸フィ ルムとする以外は、実施例1と同様に、基材層の両面 に、ポリエチレンイミン系の接着促進剤を塗布し、中間 接着層、金属接着層を形成して得られた積層体金属接着 40 用介在フィルムの実施例2とした。

[実施例3] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレンに エチレンーブテン共重合体樹脂を10重量%添加したブ レンド樹脂からなる2軸延伸フィルムとする以外は、基 材層の両面に、実施例1と同条件で、ポリエチレンイミ ン系の接着促進剤を塗布し、中間接着層、金属接着層を 形成して得られた積層体金属接着用介在フィルムの実施 例3とした。

[実施例4] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレンに

からなる2軸延伸フィルムとする以外は、基材層の両面 に、実施例1と同条件で、ポリエチレンイミン系の接着 促進剤を塗布し、中間接着層、金属接着層を形成して得 られた積層体金属接着用介在フィルムの実施例4とし

[実施例5] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレンに 低密度ポリエチレンを5重量%とエチレンーブテン共重 合体樹脂を5重量%添加したブレンド樹脂からなる2軸 延伸フィルムとする以外は、基材層の両面に、実施例1 と同条件で、ポリエチレンイミン系の接着促進剤を塗布 し、中間接着層、金属接着層を形成して得られた積層体 金属接着用介在フィルムの実施例5とした。

[実施例6] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレン (厚さ34 µ m)を芯層として、その両面にエチレンコ ンテンツ3%のランダムタイプのポリプロピレン層(厚 さ各3 µm)を形成した3層フィルムを2軸延伸したフ ィルム(厚さ40μm)とする以外は、基材層の両面 に、実施例1と同条件で、ポリエチレンイミン系の接着 促進剤を塗布し、中間接着層、金属接着層を形成して得 られた積層体金属接着用介在フィルムの実施例6とし た。

[実施例7] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレン (厚さ34 µ m) を芯層として、その両面にエチレンー ブテン共重合体樹脂層(厚さ各3μm)を形成した3層 フィルムを2軸延伸したフィルム(厚さ40μm)と し、中間接着層の厚さを75μmとする以外は、基材層 の両面に、実施例1と同条件で、ポリエチレンイミン系 の接着促進剤を塗布し、中間接着層、金属接着層を形成 して得られた積層体金属接着用介在フィルムの実施例7 とした。

[実施例8] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレン (厚さ34 µ m) を芯層として、その両面にランダム重 合タイプのポリプロピレンとエチレンーブテン共重合体 樹脂とを等量プレンドした樹脂層(厚さ各3μm)を形 成した3層フィルムを2軸延伸したフィルム(厚さ40 μm) とし、中間接着樹脂層の厚さを15μmとし、金 属接着層の厚さを75μmとする以外は、基材層の両面 に、実施例1と同条件で、ポリエチレンイミン系の接着 促進剤を塗布し、中間接着層、金属接着層を形成して得 られた積層体金属接着用介在フィルムの実施例8とし

[実施例9] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレン (厚さ34μm)を芯層として、その両面にエチレンコ ンテンツ3%のランダムタイプのポリプロピレン層(厚 さ各3μm)を形成した3層フィルムを両面がコロナ処 理された2軸延伸したフィルム(厚さ40μm)とし、 基材層の一方の面に、ポリエチレンイミン系の接着促進 剤を塗布し、次いで、中間接着層として、低密度ポリエ チレン (厚さ25μm)、金属接着層として、エチレン 低密度ポリエチレンを10重量%添加したブレンド樹脂 50 ーメタクリル酸共重合体(以下、EMAA)を厚さ15

μmとしてタンデム方式でラミネートし、基材層の他の 面に、前記同様、ポリエチレンイミン系の接着促進剤を **塗布し、中間接着層として、低密度ポリエチレンを(厚** さ25μm)、金属接着層として、EMAAを厚さ15 μmとしてタンデム方式でラミネートして得られた積層 体を金属接着用介在フィルムの実施例9とした。

[実施例10] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレン (厚さ34 µ m) を芯層として、その両面にエチレンコ ンテンツ3%のランダムタイプのポリプロピレン層(厚 さ各3μm)を形成した3層フィルムを両面がコロナ処 10 理された2軸延伸したフィルム(厚さ40 µ m)とし、 基材層の一方の面に、ポリエチレンイミン系の接着促進 剤を塗布し、次いで、中間接着層として、メタロセン系 の触媒用いて重合したエチレンーへキセン共重合体から なる線状低密度ポリエチレンを(厚さ25μm)、金属 接着層として、エチレンーメタクリル酸共重合体(以 下、EMAA)を厚さ15μmとしてタンデム方式でラ ミネートし、基材層の他の面に、前記同様、ポリエチレ ンイミン系の接着促進剤を塗布し、中間接着層として、 メタロセン系の触媒用いて重合したエチレンーへキセン 20 共重合体からなる線状低密度ポリエチレンを (厚さ25 μm)、金属接着層として、EMAAを厚さ15μmと してタンデム方式でラミネートして得られた積層体を金 属接着用介在フィルムの実施例10とした。

[実施例11] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレン (厚さ34 µ m) を芯層として、その両面にエチレンコ ンテンツ3%のランダムタイプのポリプロピレン層(厚 さ各3μm)を形成した3層フィルムを両面がコロナ処 理された2軸延伸したフィルム(厚さ40μm)とし、 基材層の一方の面に、ポリエチレンイミン系の接着促進 剤を塗布し、次いで、金属接着層として、EMAAを厚 さ40μmとして押出しラミネートし、基材層の他の面 に、前記同様、ポリエチレンイミン系の接着促進剤を塗 布し、金属接着層として、EMAAを厚さ40μmとし て押出しラミネートして得られた積層体を金属接着用介 在フィルムの実施例11とした。

[実施例12] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレン (厚さ34 µ m) を芯層として、その両面にエチレンコ ンテンツ3%のランダムタイプのポリプロピレン層(厚 さ各3 µm)を形成した3層フィルムを両面がコロナ処 40 理された2軸延伸したフィルム(厚さ40 μm)とし、 基材層の一方の面に、イソシアネート系の接着促進剤を 塗布し、次いで、中間接着層として、エチレンーブテン 共重合体樹脂層(厚さ25μm)、金属接着層として、 EMAAを厚さ15μmとしてタンデム方式でラミネー トし、基材層の他の面に、前記同様、イソシアネート系 の接着促進剤を塗布し、中間接着層として、エチレンー ブテン共重合体樹脂層(厚さ25μm)を、金属接着層 として、EMAAを厚さ15μmとしてタンデム方式で

ムの実施例10とした。

【0024】 [比較例1] 基材層を、ホモタイプのポリ プロピレン (厚さ34μm) を芯層として、その両面に エチレンコンテンツ3%のランダムタイプのポリプロピ レン層(厚さ各3μm)を形成した3層フィルムを2軸 延伸したフィルム(厚さ40μm)とし、基材層の両面 にコロナ処理を施さないで、基材層の一方の面に、ポリ エチレンイミン系の接着促進剤を塗布し、次いで、中間 接着層として、メタロセン系の触媒用いて重合したエチ レンーオクテン共重合体からなる線状低密度ポリエチレ ンを(厚さ25μm)、金属接着層として、エチレンー メタクリル酸共重合体(以下、EMAA)を厚さ15 μ mとしてタンデム方式でラミネートし、基材層の他の面 に、前記同様、ポリエチレンイミン系の接着促進剤を塗 布し、中間接着層として、メタロセン系の触媒用いて重 合したエチレンーオクテン共重合体からなる線状低密度 ポリエチレンを(厚さ25μm)、金属接着層として、 EMAAを厚さ15μmとしてタンデム方式でラミネー トして得られた積層体を金属接着用介在フィルムの比較 例1とした。

[比較例2] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレン (厚さ34 µ m)を芯層として、その両面にエチレンコ ンテンツ3%のランダムタイプのポリプロピレン層(厚 さ各3μm)を形成した3層フィルムを2軸延伸したフ ィルム(厚さ40μm)とし、基材層の両面にコロナ処 理を施さないで、基材層の一方の面に、中間接着層とし て、メタロセン系の触媒用いて重合したエチレンーオク テン共重合体からなる線状低密度ポリエチレンを(厚さ 25μm)、金属接着層として、エチレンーメタクリル 酸共重合体(以下、EMAA)を厚さ15μmとしてタ ンデム方式でラミネートし、基材層の他の面に、前記同 様、中間接着層として、メタロセン系の触媒用いて重合 したエチレンーオクテン共重合体からなる線状低密度ポ リエチレンを(厚さ25μm)、金属接着層として、E ΜΑΑを厚さ15μmとしてタンデム方式でラミネート して得られた積層体を金属接着用介在フィルムの比較例 2とした。

[比較例3] 基材層を、ホモタイプのポリプロピレン (厚さ34 µ m) を芯層として、その両面にエチレンコ ンテンツ3%のランダムタイプのポリプロピレン層(厚 さ各3μm)を形成した3層フィルムを2軸延伸したフ ィルム (厚さ40μm) とし、基材層の両面にコロナ処 理を施し、基材層の一方の面に、中間接着層として、メ タロセン系の触媒用いて重合したエチレンーオクテン共 重合体からなる線状低密度ポリエチレンを (厚さ25μ m)、金属接着層として、エチレンーメタクリル酸共重 合体(以下、EMAA)を厚さ15μmとしてタンデム 方式でラミネートし、基材層の他の面に、前記同様、中 間接着層として、メタロセン系の触媒用いて重合したエ ラミネートして得られた積層体を金属接着用介在フィル 50 チレンーオクテン共重合体からなる線状低密度ポリエチ

レンを(厚さ $25\mu$ m)、金属接着層として、EMAAを厚さ $15\mu$ mとしてタンデム方式でラミネートして得られた積層体を金属接着用介在フィルムの比較例3とした。

13

[比較例4]基材層を、ホモタイプのポリプロピレン (厚さ40μm)とし、基材層の両面にコロナ処理を施 し、基材層の一方の面に、基材層の一方の面に、ポリエ チレンイミン系の接着促進剤を塗布し、次いで、金属接 着層として、EMAAを厚さ40μmとして押出しラミ ネートし、基材層の他の面に、前記同様ポリエチレンイ 10 ミン系の接着促進剤を塗布し、次いで、金属接着層とし て、EMAAを厚さ40μmとして押出しラミネートし て、EMAAを厚さ40μmとして押出しラミネートし て得られた積層体を金属接着用介在フィルムの比較例4 とした。

[比較例5]基材層を、ホモタイプのポリプロピレン(厚さ34μm)を芯層として、その両面にエチレンコンテンツ3%のランダムタイプのポリプロピレン層(厚さ各3μm)を形成した3層フィルムを2軸延伸したフィルム(厚さ40μm)とし、基材層の両面にコロナ処理を施し、基材層の一方の面に、ポリエチレンイミン系 20の接着促進剤を塗布し、次いで、金属接着層として、マレイン酸変性された一般の線状低密度ポリエチレンを40μmの厚さに押出しラミネートし、基材層の他の面に、前記同様、ポリエチレンイミン系の接着促進剤を塗布し、次いで、金属接着層として、マレイン酸変性された一般の線状低密度ポリエチレンを40μmの厚さに押出しラミネートして得られた積層体を金属接着用介在フィルムの比較例5とした。

[比較例 6 ] 基材層を、 2 軸延伸ポリエステルフィルム (厚さ 4 0 μ m) とし、基材層の両面にコロナ処理を施 30 し、基材層の一方の面に、ポリエチレンイミン系の接着 促進剤を塗布し、次いで、金属接着層として、EMAA を厚さ 4 0 μ mとして押出しラミネートし、基材層の他の面に、前記同様ポリエチレンイミン系の接着促進剤を 塗布し、次いで、金属接着層として、EMAAを厚さ 4 0 μ mとして押出しラミネートして得られた積層体を金属接着用介在フィルムの比較例 6 とした。

[比較例7] 厚さ $120\mu$ mのEMAAフィルムを金属接着用介在フィルムの比較例7とした。

[比較例8] 厚さ120μmのマレイン酸変性されたラ 40

ンダムタイプのポリプロピレンを金属接着用介在フィルムの比較例8とした。

#### <評価方法>

【0025】(1) ラミネート強度(N/15mm) 中間接着層がある場合は、芯層と中間接着層との間のラミネート強度、中間接着層がない場合は、芯層と金属接着層との間のラミネート強度を速度50mm/分にて測定した。

- (2) ラミ強度経時 (N/15mm)
- 0 60℃で7日間保存後に、ラミネート強度を測定した。
  - (3) 金属(Cu)シール強度

金属接着用介在フィルムを、IPAにて脱脂した2枚の Cu箔(厚さ50μm)に挟み、温度140℃、面圧 0.3MPa、3秒のヒートシール条件で熱接着した後 のシール強度を測定した。

#### (4) 耐電解液性

 $\phi$ 50mm厚さ50mmのCu円板に、外径50mm内径 $\phi$ 38mmのドーナツ状に打ち抜きした金属接着用介在フィルムをヒートシールし、下記の電解液0. 13gを入れて同寸法のCu円板をヒートシールして封入後、40 $^{\circ}$ 90%RHの環境で7日間保存した。電解液の漏れの有無を目視にて確認した。電解液:1M LiPF。となるようにしたエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメチルカーボネート(1:1:1)の混合液。

#### (5) 水分バリア性

上記保存後の電解液の水分増加量をカールフィッシャー 法にて測定した。

#### (6)抜き加工適性

上記ドーナツ形状の打ち抜き用ダイセット(雌型は 0.03 mmのクリアランス)にて、バリの発生しなくなる 雄型押し込み量を確認した。

# (7) 寸法安定性

上記打ち抜きサンプルを各20枚作成し、それぞれ直交する2方向(流れ方向とこれに直交する方向)の外径を 測定し、φ50mmからの最大誤差量を測定した。 <結果>

【0026】評価の結果は表1に示す通りであった。 【表1】

-			(2)教研究関展	世紀1一へ置ゆ(で)	世界を開催の	<b>⑤水分パパー性</b>	(G)核き加工過性 (D)寸法安定性	の寸法安定性
		かんシング 神社	ッルシーが相対	(B)	規定也作成	规定如作成		
			60℃7日保存	140°C0.3MPa3#	40℃80%7日後	40°C80X7 目 (♣	ハリ発生なき	打抜き寸法
		(N/15mm)	(N/15mm)	(N/15mm)	浪九有無確認	水分率制定(+ppm)	押込み量mm	最大問題
来施伊	-	3.2	3.4	87	0	42	07	0.3
東南海	~	90	3.1	27	0	39	0.2	0.3
東語空	~	2.8	2.9	77	0	46	0.2	60
伊福查	4	2.8	29	58	0	3	0.2	0.3
份悟室	ıçı	29	2.8	28	0	42	0.2	0.3
が発金	8	3.3	3.4	28	0	40	0.2	0.3
粉茶空	-	3.8	3.9	22	0	98	0.2	0.3
<b>多年</b>	~	1.8	20	**	0	88	0.2	0.3
研练室	6	2.1	23	58	0	41	0.2	0.3
日本	2	2.5	2.5	21	0	43	0.2	0.3
の発音	=	57	1.2	28	0	56	0.2	0.3
日本	2	2.7	2.8	27	0	40	0.2	0.3
1000	-	0.3	1	ı	×		ı	ı
比較知	~	3.4	0.5	ı	×	-		-1
计数据	5	2.8	0.8	1	×			1
中數金	-	0.6	ı	1	×			1
北欧堡	2	4.2	4.4	6	0	41	0.3	70
光数座	8	3.5	3.4	29	0	257	0.2	0.2
比較但	-	ı	1	33	0	91	0.5	80
日金土	•	,	1	23	0	4	0.5	970

実施例1ないし実施例12においては、ラミネート強度 は総じて良好であった。これにより、芯層としての構成 は、実施例1ないし実施例12いずれの構成でも十分な ラミネート強度を得る事ができることが確認できた。た だし、実施例8、実施例11においてはやや低いラミネ 40 度が得られた。比較例5が比較的低い値となったのは、 ート強度であり、実施例8は、中間接着層を薄くしたこ とによる押出しラミネート時の熱量不足、実施例11は 中間接着層を導入しなかった事がそれぞれ原因と推察で きる。比較例1ないし比較例6においては顕著に差が見 られ、特に比較例1および比較例4では、不十分な強度 であった。比較例1は基材にコロナ処理を施さなかった こと、比較例4は基材が比較的融点の高いホモタイプの ポリプロピレンのみから構成されることが原因と推察さ れる。また、基材に接着促進剤を塗布しなかった比較例 2及び比較例3においては、加熱保存によりラミ強度の 50 層、金属接着樹脂層を他の実施例と比較してその厚みを

大きな低下が確認され、接着促進剤の耐熱性に対する有 効性が確認された。金属シール強度は、ラミネート強度 に問題のあった比較例1ないし比較例4を除いて評価を 実施し、比較例5を除く全てにおいて、十分なシール強 金属接着層に、他の実施例、比較例と比べて融点の高い マレイン酸変性されたポリプロピレンを使用した為と推 察される。耐電解液性は、ラミネート強度に問題のあっ た比較例1ないし比較例4においてのみ漏れの発生が確 認された。また、比較的金属シール強度の低かった実施 例5においても、洩れは確認されなかった。水分バリア 性は、実施例においては、実施例7および実施例8を除 いて十分なバリア性を示している。 実施例 7 および実施 例8がやや水分透過量が大きいのは、それぞれ中間樹脂

増したことにより断面からの水分侵入量が大きくなっためと推定される。また、比較例においては、比較例6のみが特に水分透過が大きかった。これは、基材層に水分バリアー性の劣る2軸延伸ポリエステルフィルム(PET)を使用した為と推察される。機械適性は、実施例においてはすべて安定した結果を示した。比較例においては、EMAA、PEaの単体フィルムを使用した比較例6および比較例7においては、バリの発生、抜き寸法の誤差いずれの機械適性も悪く、生産効率、品質の両面において好ましくない結果であった。

17

#### [0027]

【発明の効果】本発明の金属接着用介在フィルムは、芯層を延伸ポリプロピレン層とすることにより、水分バリア性に優れると共に、抜き工程等における加工適性が向上した。また、ポリエチレンイミン系の接着促進剤を使用し、さらには中間接着層を設けることで、電解液封入や加熱経時保存において安定した密封性を維持する積層体とすることができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の金属用熱接着フィルムの実施例を示す 20 積層体の断面図である。

【図2】芯層が3層構成の場合の実施例を示す断面図である

【図3】 電池の構造例を説明する概念図である。

【図4】 電池の別の構造例を説明する概念図である。

【図5】電池の、さらに、別の構造例を説明する概念図である。

# 【符号の説明】

B 電池

HF 金属接着用介在フィルム

10 P 充填部

1 芯層

C。: 主層

C1, C2:副屬

2 中間接着樹脂層

3 金属接着樹脂層

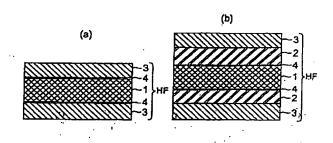
4 アンカーコート層

10 外装体

20 電解液

30 セパレーター

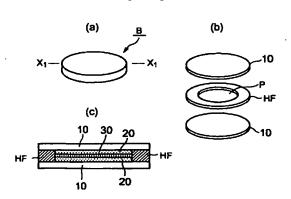
【図1】



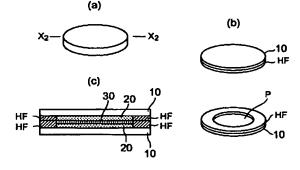
【図2】



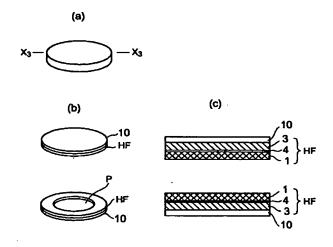
【図3】

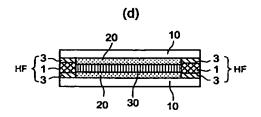


【図4】



【図5】





# フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I C O 9 J 151/06 テーマコード(参考)

C 0 9 J 151/06 H 0 1 M 2/02

2/08

H 0 1 M 2/02

2/08

J J

(72) 発明者 奥下 正隆

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AB01A AB01C AK04B AK04G

AK07B AK07G AK24G AK62B AK62G AK64B AK66B AK70G AL04G AL05B AL05G BA02 BA03 BA06 BA10A BA10B BA10C BA13 CB00 EJ37B EJ65B GB41 JA04G JA13G JJ03 JL01 YY00 YY00B

YY00G

4J004 AA02 AA07 AA10 CA04 CC02 CC03 CD05 CE01 FA05 FA08

4J040 DA021 DA022 DA041 DA071 DA101 DA102 DL061 JA09 JA11 LA04 LA06 MA02

5H011 AA17 BB03 CC02 CC06 CC10 FF03 HH02 JJ12